

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

NOT OF RECORD

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-241662

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

- complex  
→ PAN

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
G02F 1/155  
H01M 4/60  
H01M 10/40

(21)Application number : 09-038096

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.1997

(72)Inventor : TONOMURA TADASHI SAME AS TP '008

## (54) ELECTRODE CONTAINING ORGANIC DISULFIDE COMPOUND AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode in which high energy density and high charge and discharge efficiency can be held, and charge and discharge cycle characteristics are good by causing the electrode to contain a complex made of an organic disulfide compound, in which sulfur-sulfur bonding is cloven and regenerated by an electrolytic reduction and electrolytic oxidation, silver ions, and copper ions.

SOLUTION: A complex made of an organic disulfide compound such as dithioglycol or the like, in which sulfur-sulfur bonding is cloven by electrolyte reduction so as to produce sulfur-metal ion (containing protons) bonding, and the original sulfur-sulfur bonding is regenerated by electrolytic oxidation, and silver ions, a complex made of the organic disulfide compound and the copper ions, and further on demand electrode material containing polyaniline, are formed on a conductive substrate, so as to obtain an electrode. In order to form the electrode, the organic disulfide compound is dissolved in NR-2-pyrrolidone (R is H or alkyl group), the polyaniline is on demand added thereto, further the solution of silver salt and copper salt is mixed, and the same is applied to the conductive substrate and is heated in an inert gas atmosphere or in a vacuum.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-241662

(43)公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 M 4/02  
G 0 2 F 1/155  
H 0 1 M 4/60  
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02 A  
G 0 2 F 1/155  
H 0 1 M 4/60  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-38096

(22)出願日 平成9年(1997) 2月21日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 外郎 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

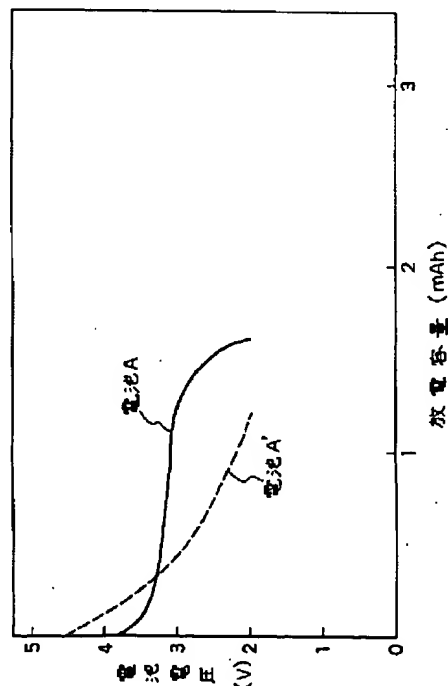
(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機ジスルフィド化合物を含有する電極とその製造法

(57)【要約】

【課題】 充放電に伴う電極容積の低下の抑制された有機ジスルフィド化合物を含む電極を提供する。

【解決手段】 本発明による電極は、電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂して硫黄-金属イオン（プロトンを含む）結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生する有機ジスルフィド化合物と銀イオンからなる錯体、および前記有機ジスルフィド化合物と銅イオンからなる錯体を含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂して硫黄-金属イオン（プロトンを含む）結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生する有機ジスルフィド化合物と銀イオンからなる錯体、および前記有機ジスルフィド化合物と銅イオンからなる錯体を含有することを特徴とする電極。

【請求項2】 電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂して硫黄-金属イオン（プロトンを含む）結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生する有機ジスルフィド化合物と銀イオンからなる錯体、前記有機ジスルフィド化合物と銅イオンからなる錯体、およびポリアニリンを含有することを特徴とする電極。

【請求項3】 電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂して硫黄-金属イオン（プロトンを含む）結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生する有機ジスルフィド化合物をN-R-2-ピロリドン（Rは水素またはアルキル基）に溶解し溶液Aを得る工程、前記溶液Aにポリアニリンを添加し溶液Bを得る工程、銀塩および銅塩をN-R-2-ピロリドンに溶解し溶液Cを得る工程、前記溶液Bと前記溶液Cを混合し混合物Dを得る工程、および前記混合物Dを導電性基板上に塗布した後、不活性ガス雰囲気中あるいは真空中で加熱する工程を含むことを特徴とする電極の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、エレクトロクロミック表示素子、センサー、メモリー等の電気化学素子に用いられる有機ジスルフィド化合物を含む電極およびその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】1971年に導電性のポリアセチレンが発見されて以来、導電性高分子を電極材料に用いると軽量で高エネルギー密度の電池や、大面積のエレクトロクロミック素子、微小電極を用いた生物化学センサー等の電気化学素子が期待できることから、導電性高分子電極が盛んに検討されている。しかし、ポリアセチレンは不安定で電極としては実用性に乏しいことから他のπ電子共役系導電性高分子が検討されてきた。そして、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェンといった比較的安定な高分子が開発され、このような高分子を正極に用いたリチウム二次電池が開発されている。これらの電池のエネルギー密度は40～80Wh/kgと言われていた。

【0003】最近では、さらに高エネルギー密度が期待できる有機材料として、米国特許第4,833,048号に有機ジスルフィド系化合物が提案されている。この化合物は、最も簡単には  $M^+ \cdots S-R-S \cdots M^+$  と表

される（Rは脂肪族あるいは芳香族の有機基、Sは硫黄、 $M^+$ はプロトンあるいは金属カチオン）。この化合物は電解酸化により  $S-S$  結合を介して互いに結合し、 $M^+ \cdots S-R-S-S-R-S-S-R-S \cdots M^+$  のような形でポリマー化する。こうして生成したポリマーは電解還元により元のモノマーに戻る。カチオン（ $M^+$ ）を供給、捕捉する金属Mと有機ジスルフィド系化合物を組み合わせた金属-イオウ二次電池が前述の米国特許に提案されている。この電池のエネルギー密度は、150Wh/kg以上であり、通常の二次電池に匹敵あるいはそれ以上のエネルギー密度が期待できる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような有機ジスルフィド化合物は、酸化還元（充放電）を繰り返すと、電極容量が徐々に減少してくる問題がある。これは、以下のようなことが原因していると考えられている。有機ジスルフィド化合物を酸化（充電）すると、電気絶縁性でかつイオン伝導性に乏しいポリジスルフィド化合物が生成する。ポリジスルフィド化合物は電解質に対する溶解性が乏しい。一方、このポリジスルフィド化合物が還元（放電）によりモノマー化した際に生成する有機ジスルフィドモノマーは電解質に対する溶解性が高い。このため、還元（放電）によりモノマー化したジスルフィドが一部電解質に溶解し、この溶解したモノマーは、酸化（充電）により電極中にもともと位置していた場所と異なる場所でポリマー化する現象が起こる。カーボン等の導電剤から離れてポリマー化して析出したポリジスルフィド化合物は電極内の電子・イオン伝導のネットワークから孤立し、電極反応に関与しなくなる。このため、酸化還元を繰り返すと、孤立するポリジスルフィド化合物が増加し、その結果、電池の容量が徐々に低下する。また、溶解性の高い有機ジスルフィドモノマーは動きやすく、正極からセパレータあるいは電解質内、さらには負極側に散逸する。このように、有機ジスルフィド化合物を含む電極を正極に用いた電池では、充放電効率が下がったり、充放電サイクル寿命が短くなったりするという欠点を有していた。本発明は、上記した問題を解決し、有機ジスルフィド化合物の高エネルギー密度という特徴を損なうことなく、充放電効率が高く保持され、良好な充放電サイクル特性が得られる電極を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み、本発明による電極は、電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂して硫黄-金属イオン（プロトンを含む）結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生する有機ジスルフィド化合物と銀イオンからなる錯体、および前記有機ジスルフィド化合物と銅イオンからなる錯体を含有する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いる有機ジスルフィド化合物の銀イオンとの錯体および銅イオンとの錯体は、銀イオンおよび銅イオンに、有機ジスルフィド化合物の硫黄原子が配位子として配位したものである。このように、有機ジスルフィド化合物（モノマー）が銀イオンおよび銅イオンとの錯体として電極に固定化されるので、有機ジスルフィド化合物（モノマー）が電極から散逸することが抑制される。その結果、このような錯体を含む電極を正極に用いて電池を構成すると、充放電を繰り返しても電気容量の低下しない、すなわち充放電サイクルが良好な電池を得ることができる。また、このような2種類の錯体を複合して用いることにより、フィルム形成能に優れた柔軟な電極を得ることができる。なお、有機ジスルフィド化合物は、放電状態においては銀イオンとの錯体および銅イオンとの錯体が混合された状態で存在するが、充電によりポリマー化した場合には、銀イオンに配位した有機ジスルフィド化合物と銅イオンに配位した有機ジスルフィドとがポリマーを形成し、1個以上の銅イオンおよび1個以上の銀イオンを核とし、有機ジスルフィド化合物あるいはポリ有機ジスルフィド化合物を配位子とする複核錯体を形成することもある。

【0007】このような錯体を形成する有機ジスルフィド化合物としては、一般式  $(R(S)_y)_n$  で表される化合物を用いることができる。Rは脂肪族基または芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SHで表されるジチオグリコール、C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S(SH)<sub>2</sub>で表される2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>で表されるs-トリアジン-2,4,6-トリチオール、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>で表される7-メチル-2,6,8-トリメルカプトプリン、あるいはC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>で表される4,5-ジアミノ-2,6-ジメルカプトピリミジン等が用いられる。何れも市販品をそのまま用いることができる。また、これらの有機ジスルフィド化合物をヨウ素、フェリシアン化カリウムまたは過酸化水素等の酸化剤を用いて重合した有機ジスルフィド化合物の2量体、3量体を含む重合物も用いることができる。有機ジスルフィド化合物を酸化剤を用いて化学重合する他に、酸化剤を用いずに電解酸化法により重合することもできる。

【0008】錯体を形成する銀塩としては、硝酸銀、N,N-ジエチルジチオカルバミン酸銀((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCSSAg)、トリフルオロメタンスルホン酸銀(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag)、四フッ化硼酸銀(AgBF<sub>4</sub>)等の一価の銀塩ならいずれも用いることができる。また、錯体を形成する銅塩としては、塩化第二銅、N,N-ジメチルジチオカルバミン銅(((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCSS)<sub>2</sub>Cu)等の二価の銅塩、さらに、塩化第二銅などをSO<sub>2</sub>で還元した一価の銅塩などが用いることができる。有機ジスルフィド化合物、銀塩、銅塩から錯体を形成するには、後述する実施例に示したような方法以外にも、有機

ジスルフィド化合物のエタノール溶液、硝酸銀のエタノール溶液およびSO<sub>2</sub>で還元した塩化第二銅のエタノール溶液を混合する方法などがある。有機ジスルフィド化合物と銀塩と銅塩とで形成される錯体を例示すると、有機ジスルフィド化合物が、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの場合はCuAg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、ジチオグリコールの場合はCuAg(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、s-トリアジン-2,4,6-トリチオールの場合はCu<sub>3</sub>Ag<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、4,7-メチル-2,6,8-トリメルカプトプリンの場合はCuAg(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、さらに4,5-ジアミノ-2,6-ジメルカプトピリミジンの場合はCuAg(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>4</sub>などがある。

【0009】これらの錯体の粉末をそのまま加圧成形して電極として用いることができる。また、ポリアニリン等の導電性高分子粉末、アセチレンブラックまたは金属銀粉末等の導電材をこれらの錯体の粉末に混合してもよい。特に、ポリアニリンは導電材として作用するだけでなく、銀イオンおよび銅イオンの配位子としても作用し、さらに、有機ジスルフィド化合物がポリアニリンのドーバントとして作用して複合体を形成するため、有機ジスルフィド化合物分子、ポリアニリン分子および銀イオンと銅イオンが3次的に相互作用しあう高次の金属高分子錯体が形成される。この金属高分子錯体は、より強固に有機ジスルフィド化合物を電極内に保持するため、より充放電サイクルが良好な電池を得ることができる。このような金属高分子錯体中の銀と銅の原子比は、任意のものをを用いることができるが、より好ましい原子比は、Ag/Cu=0.05/1~0.95/1である。この範囲であると、特にフィルム形成能に優れた柔軟な電極を得ることができる。有機ジスルフィド化合物の銀イオンとの錯体および銅イオンとの錯体とポリアニリンとの配合割合は、有機ジスルフィド化合物1分子に対しポリアニリン分子が0.1~10分子が好ましい。

【0010】ポリアニリンとしては、アニリンあるいはその誘導体を化学重合法あるいは電解重合法により重合して得られるものが用いられる。特に、脱ドーパ状態の還元性ポリアニリンは、有機ジスルフィドモノマーを有効に捕捉するので好ましい。ポリアニリンの還元度(RDI)は、ポリアニリンをN-メチル-2-ピロリドンに微量溶解した溶液の電子吸収スペクトルで示される。つまり、340nm付近の短波長側に現れるパラ置換ベンゼン構造に起因する吸収ピークの強度(I<sub>340</sub>)と、640nm付近の長波長側に現れるキノンジイミン構造に起因する吸収ピークの強度(I<sub>640</sub>)との比(RDI=I<sub>640</sub>/I<sub>340</sub>)で表される。RDIが0.5以下のポリアニリンが好適に用いられる。また、ポリアニリンの脱ドーパの程度は、伝導度により表され、伝導度が10<sup>-5</sup>S/cm以下のポリアニリンが好適に用いられる。

【0011】本発明による電極を製造するには、まず、

有機ジスルフィド化合物をN-R-2-ピロリドン(Rは水素または $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 等のアルキル基)に溶解し溶液Aを調製する。そして、この溶液Aにポリアニリン粉末を混合して溶液Bを得る。また、銀塩および銅塩をN-R-2-ピロリドンに溶解し溶液Cを調製する。この溶液Cとさきに調製した溶液Bを混合し混合物Dを作成する。さらに、この得られた混合物Dを導電性基板上に塗布した後、不活性ガス雰囲気中あるいは真空中で加熱する。このようにして、本発明による電極を得ることができる。N-R-2-ピロリドンを溶媒として用いると、有機ジスルフィド化合物、銀イオン、銅イオンおよびポリアニリンを分子レベルで均一に混合することが可能である。したがって、本発明の製造法では、均一な組成の薄膜状あるいは大面積の形状を有する電極を容易に得ることができる利点を有している。N-R-2-ピロリドンとしては、市販の試薬をそのまま、あるいはゼオライト吸着剤により水分を20ppm以下に低減したものをを用いることができる。

【0012】また、本発明による電極には、有機ジスルフィド化合物の銀イオンとの錯体および銅イオンとの錯体、およびポリアニリン以外に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン等の有機高分子バインダーを含有させてもよい。さらに、ゲル電解質を電極に含有させるのも好ましい。このゲル電解質は、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートの非プロトン性溶媒に $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を溶解した有機電解液をポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸などの高分子化合物でゲル化したものである。

【0013】

【実施例】

《実施例1》ヨウ素0.76g(6ミリモル)を、50mlのエタノールに溶解して溶液Aを調製し、硝酸銀0.48g(3ミリモル)および塩化第二銅2水塩( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )0.55g(3ミリモル)を25mlのエタノールに溶解して溶液Bを調製した。そして、この溶液AとBを混合して、混合溶液Cを調製した。さらに、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(以下、DMcTと略す。)1.8g(12ミリモル)を50mlのエタノールに溶解して溶液Dを調製し、これとさきに調製した溶液Cとを混合すると、赤橙色の錯体が固形物として生成した。この固形物を含む液を遠心分離して、固形物を取り出した後、この固形物を熱アルコールにより数度洗浄した。最後に、固形物をエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥して、銀イオン1個および銅イオン1個にDMcTがそれぞれ2分子ずつ配位した錯体である $\text{CuAg}(\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3)_4$ (以下、DMcT-CuAgと称する。)を得た。次に、プロピ

レンカーボネート10.5gとエチレンカーボネート7.9gを混合した混合溶媒に、 $\text{LiBF}_4$ を2.3gを溶解して有機電解液を作成した。さらに、この有機電解液にポリアクリロニトリル粉末3gを添加し、100℃に加熱して、ポリアクリロニトリルを溶解させてゲル化した後、アセトニトリル20gで希釈してゲル電解質溶液を作成した。このゲル電解質溶液1gとDMcT-CuAgの粉末1gおよびアセチレンブラック粉末0.05gを混合して、混合スラリーを得た。フッ素樹脂とアセチレンブラックよりなる厚さ50 $\mu\text{m}$ の多孔質カーボンシートを5×10cmの大きさに切断し、さきに作成したスラリーをこの多孔質カーボンシートに塗布した後、真空中60℃で加熱した。こうして作製した電極Aの厚みは、カーボンシートを含めて78 $\mu\text{m}$ であった。

【0014】《比較例1》実施例1で作成したゲル電解質溶液1gとDMcT粉末1gおよびアセチレンブラック粉末0.05gを混合して混合スラリーを得た。そして、この混合スラリーを実施例1と同様にして多孔質カーボンシートに塗布し、乾燥させた。このようにして作製した電極A'の厚みは、カーボンシートを含めて82 $\mu\text{m}$ であった。

【0015】《実施例2》実施例1で用いたDMcTの代わりにs-トリアジン-2,4,6-トリチオール(以下、TTAと略す。)を用いて、銀イオンおよび銅イオンにTTAが配位した錯体 $\text{Cu}_3\text{Ag}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_4$ (以下、TTA-CuAgと称する。)を得た。次に、実施例1で作成したゲル電解質溶液1gとTTA-CuAgの粉末1gおよびアセチレンブラック0.05gを混合し、混合スラリーを得た。この混合スラリーを実施例1と同様にして多孔質カーボンシートに塗布し、乾燥させた。このようにして作製した電極Bの厚みは、カーボンシートを含めて85 $\mu\text{m}$ であった。

【0016】《比較例2》実施例1で作成したゲル電解質溶液1gとTTA粉末1gおよびアセチレンブラック粉末0.05gを混合して混合スラリーを得た。そして、この混合スラリーを実施例1と同様にして多孔質カーボンシートに塗布し、乾燥させた。このようにして作製した電極B'の厚みは、カーボンシートを含めて88 $\mu\text{m}$ であった。

【0017】《実施例3》ポリアニリン(日東電気(株)製;商品名アニリド、以下PANと略す。)をアルカリ溶液中で脱ドーブした後、ヒドラジンで還元して、脱ドーブ還元状態のPANを得た。この脱ドーブ還元状態のPANは、伝導度が $10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ 、RDI値が0.26であった。N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す。)10gにDMcT1.5gを溶解して溶液Aを作製した。この溶液Aに、さきに作成した脱ドーブ還元状態のPAN粉末1.0gを添加して、青緑色の粘ちょうなDMcT-PAN-NMP溶液を得た。次に、二価の無水塩化銅0.35gおよび硝酸銀

0.40gをNMP5gに溶解した。この溶液をさきに作成したDMcT-PAn-NMP溶液に加えて粘ちょうなインクを得た。厚さ30 $\mu$ mのチタン箔集電体を5 $\times$ 8cmの大きさに切断し、このチタン箔集電体上にさきに作成したインクを塗布し、真空中80 $^{\circ}$ Cで2時間乾燥した。このようにして作製した電極Cの厚みは、チタン箔を含めて55 $\mu$ mであった。

【0018】《比較例3》実施例3で作成したDMcT-PAn-NMP溶液を実施例3と同様にしてチタン箔上に塗布し、乾燥させた。このようにして作製した電極C'の厚みは、チタン箔を含めて50 $\mu$ mであった。

【0019】《実施例4》実施例3と同様にして、脱ドーブ還元状態のPAnを作成した。このPAnは、伝導度が $10^{-8}$  S/cm、RDI値が0.28であった。NMP10gにTTA1.8gを溶解した後、さきに作成した脱ドーブ還元状態のPAn粉末1.0gを添加して、青緑色の粘ちょうなTTA-PAn-NMP溶液を得た。次に、硝酸銀トリフルオロメタンスルホン酸銀(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag)1.2gをNMP5gに溶解した。この溶液を、さきに作成したTTA-PAn-NMP溶液に加えて、粘ちょうなインクを得た。このインクを実施例3と同様にしてチタン箔上に塗布し、乾燥させた。このようにして作製した電極Dの厚みは、チタン箔を含めて60 $\mu$ mであった。

【0020】《比較例4》実施例4で作成したTTA-PAn-NMP溶液を実施例3と同様にしてチタン箔上に塗布し、乾燥させた。このようにして作製した電極D'の厚みは、チタン箔を含めて58 $\mu$ mであった。

【0021】次いで各電極の電極性能評価を行った。実施例1~4、比較例1~4で得た電極A~D'を正極として用い、厚み0.3mmの金属リチウムを負極として用いて2 $\times$ 2cm角の電池A~D'を構成した。セパレータ層として、厚み0.6mmのゲル電解質を用いた。ゲル電解質は、LiBF<sub>4</sub>を1M溶解した容積比1:1で混合したプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶液20.7gをポリアクリロニトリル3.0gでゲル化して得たものである。これらの電池A~D'を、20 $^{\circ}$ Cにおいて、0.2mAの一定電流で、4.65~2.0Vの範囲で繰り返し充放電させた。各充放電サイクルでの放電容量を測定して、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の減少の程度により充放電サイクル特性を評価した。その結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

電 池	放電容量(Q、単位:mAh)			
	充放電サイクル数			
	1	5	50	100
A	1.4	1.6	1.6	1.5
A'	1.4	1.2	0.4	0.2
B	2.0	2.3	2.3	2.2
B'	2.0	1.6	0.8	0.4
C	1.6	2.2	2.1	2.2
C'	1.6	1.2	0.6	0.2
D	2.5	2.7	2.8	2.6
D'	2.2	1.4	0.6	0.3

【0023】以上より、本発明に従う実施例の電極を用いた電池では、それぞれ対応する比較例の電極を用いた電池に比べ、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下が小さい。

【0024】図1は、実施例1および比較例1で得られた電池Aと電池A'の充放電第5サイクル目の放電容量に対する放電電圧を示す。横軸が放電容量(単位:mAh)、縦軸が電池電圧(単位:V)である。図1より、本発明による電極を用いて構成した電池Aは、放電容量が増加しても、比較的平坦な放電電圧を示すが、比較例として構成した電池A'は、放電容量の増加とともに放電電圧が急激に低下している。同様に図2~4は、それぞれ実施例2~4、比較例2~4で得られた電池、BとB'、CとC'、DとD'の充放電第5サイクル目の放電電圧を示す。いずれの図も、本発明による電極を用いた電池が、3.5~2.5Vの間で比較的平坦な電圧を与えるという良好な結果を示している。

【0025】

【発明の効果】本発明による電極は、充放電中において正極活性物質の正極内からの散逸を軽減することができるため、この電極を正極に用いると充放電中の放電容量の低下の少ない高エネルギー密度二次電池を得ることができる。さらに平坦な放電電圧を得ることができる。さらに、本発明は、電池の電極としてだけでなく、エレクトロクロミック素子、グルコースセンサ等の生物化学センサーの対極や、電気化学アナログメモリーに用いることができる。そのため、発色・退色速度の速いエレクトロクロミック素子や応答速度の早い生物化学センサー、また書き込み・読み出し速度の速い電気化学アナログメモリーを構成することができる。

【図面の簡単な説明】

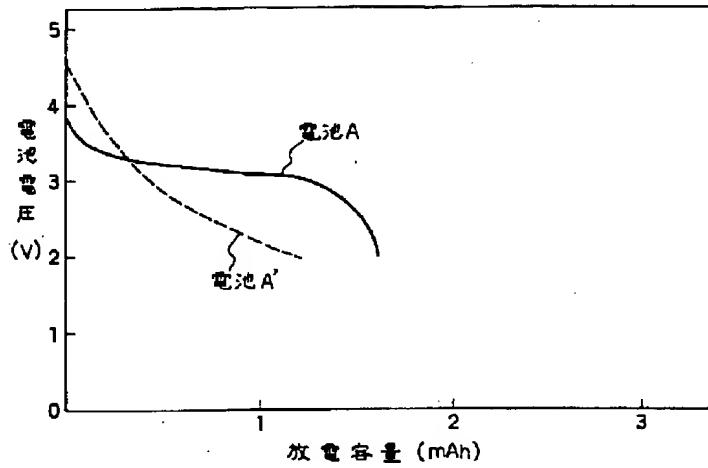
【図1】本発明の実施例の電池Aおよび比較例の電池A'の充放電第5サイクル目の放電特性を示す図である。

【図2】本発明の実施例の電池Bおよび比較例の電池B'の充放電第5サイクル目の放電特性を示す図である。

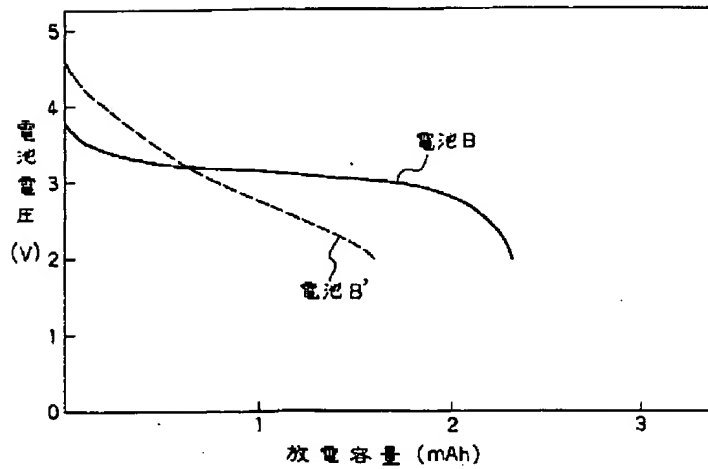
【図3】本発明の実施例の電池Cおよび比較例の電池C'の充放電第5サイクル目の放電特性を示す図である。

【図4】本発明の実施例の電池Dおよび比較例の電池D'の充放電第5サイクル目の放電特性を示す図である。

【図1】

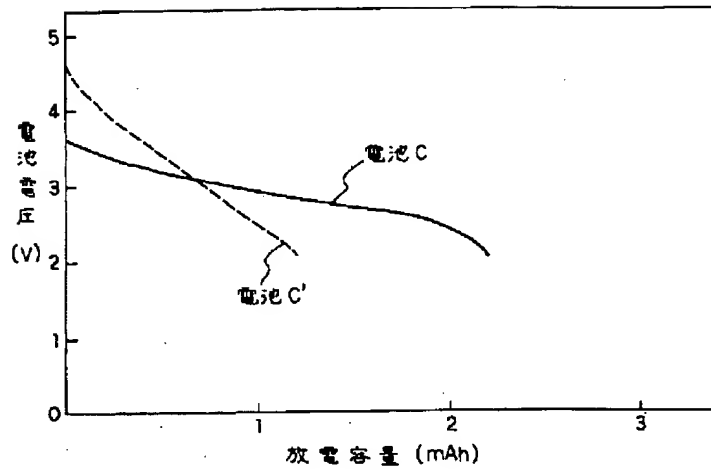


【図2】

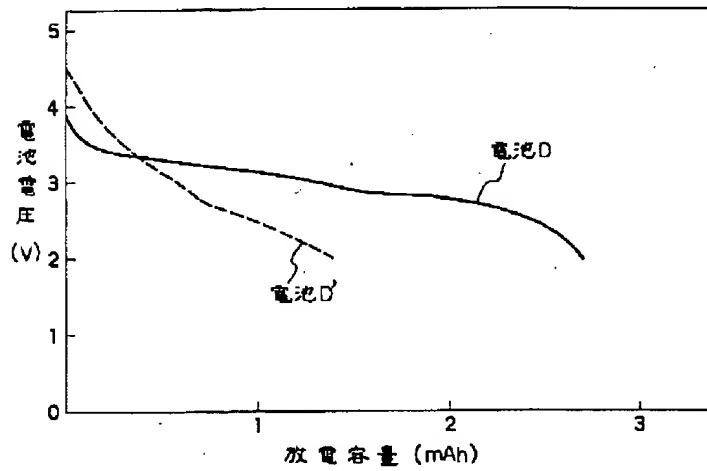




【図3】



【図4】



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrode characterized by containing the complex which consists of an organic disulfide compound to which sulfur-sulfur combination cleaves with electrolytic reduction, sulfur-metal ion (proton is included) combination is generated, and sulfur-metal ion combination reproduces the original sulfur-sulfur combination according to electrolytic oxidation, and a complex ion, and the complex which consists of the aforementioned organic disulfide compound and a copper ion.

[Claim 2] The complex which consists of an organic disulfide compound to which sulfur-sulfur combination cleaves with electrolytic reduction, sulfur-metal ion (proton is included) combination is generated, and sulfur-metal ion combination reproduces the original sulfur-sulfur combination according to electrolytic oxidation, and a complex ion, the complex which consists of the aforementioned organic disulfide compound and a copper ion, and the electrode characterized by containing PONIANIRIN.

[Claim 3] Sulfur-sulfur combination cleaves with electrolytic reduction and sulfur-metal ion (proton is included) combination is generated. The process which dissolves the organic disulfide compound to which sulfur-metal ion combination reproduces the original sulfur-sulfur combination according to electrolytic oxidation in an N-R-2-pyrrolidone (R is hydrogen or an alkyl group), and obtains Solution A, The process which dissolves the process, the silver salt, and the copper salt which add the poly aniline in the aforementioned solution A, and obtain Solution B in an N-R-2-pyrrolidone, and obtains Solution C, The manufacturing method of the electrode characterized by including the process heated in inert gas atmosphere or a vacuum after applying the process which mixes the aforementioned solution B and the aforementioned solution C, and obtains Mixture D, and the aforementioned mixture D on a conductive substrate.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the electrode containing the organic disulfide compound used for electrochemistry elements, such as a cell, an electrochromic display device, a sensor, and memory, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the conductive polyacetylene was discovered in 1971, if the conductive polymer has been used for the electrode material, it is lightweight, and since electrochemistry elements, such as a cell of high-energy density, and an electrochromic element of a large area, a biochemistry sensor using the microelectrode, are expectable, the conductive polymer electrode is examined briskly. However, other pi-electron conjugated-system conductive polymers have been examined from a polyacetylene being unstable and it being lacking in practicality as an electrode. And comparatively stable macromolecules, such as the poly aniline, polypyrrole, the poly acene, and the poly thiophene, are developed, and the lithium secondary battery which used such a macromolecule for the positive electrode is developed. The energy density of these cells is said in 40-80Whs/kg.

[0003] Recently, the organic disulfide system compound is proposed by U.S. Pat. No. 4,833,048 as an organic material which can expect high-energy density further. this compound -- most -- easy --  $M^{+}-S-R-S-M^{+}$  -- it is expressed (for an aliphatic or aromatic organic machine and S, sulfur and  $M^{+}$  are [ R ] a proton or a metal cation) This compound is electrolytic oxidation. S-S It joins together mutually through combination and polymer-izes in a form like  $M^{+}-S-R-S-S-R-S-S-R-S-M^{+}$ . In this way, the generated polymer returns to the original monomer with electrolytic reduction. The metal-sulfur rechargeable battery which combined Metal M and the organic disulfide system compound which supply a cation ( $M^{+}$ ) and are caught is proposed by the above-mentioned U.S. patent. The energy density of this cell is 150Whs/kg or more, and can expect an even match or the energy density beyond it to the usual rechargeable battery.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, such an organic disulfide compound has the problem on which electrode capacitance decreases gradually, when oxidation reduction (charge and discharge) is repeated. This is considered that the following results. If an organic disulfide compound is oxidized (charge), it will be electric insulation and a scarce poly disulfide compound will generate to ion conductivity. A poly disulfide compound is deficient in the solubility over an electrolyte. The organic disulfide monomer generated on the other hand when this poly disulfide compound monomer-izes by reduction (electric discharge) has the high solubility over an electrolyte. For this reason, a part of disulfide monomer-ized by reduction (electric discharge) dissolves in an electrolyte, and the phenomenon which polymer-izes this dissolved monomer in the place located from the first in the electrode by oxidization (charge) and a different place happens. The poly disulfide compound which is separated from electric conduction agents, such as carbon, polymer-ized, and deposited is isolated from the network of the electron and ionic conduction in an electrode, and stops participating in electrode reaction. For this reason, if oxidation reduction is repeated, the isolated poly disulfide compound will increase, consequently the capacity of a cell will fall gradually. Moreover, it is easy to move a soluble organic high disulfide monomer, and it dissipates in a negative-electrode side further in separator or an electrolyte from a positive electrode. Thus, by the cell which used the electrode containing an organic disulfide compound for the positive electrode, it had the fault that charge-and-discharge efficiency fell or a charge-and-discharge cycle life became short. Without solving the above-mentioned problem and spoiling the feature of the high-energy density of an organic disulfide compound, charge-and-discharge efficiency is held highly and this invention aims at offering the electrode from which a good charge-and-discharge cycle property is acquired.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In view of the above-mentioned technical problem, sulfur-sulfur combination cleaves with electrolytic reduction, and the electrode by this invention generates sulfur-metal ion (proton is included) combination, and contains the complex which consists of an organic disulfide compound to which sulfur-metal ion combination reproduces the original sulfur-sulfur combination according to electrolytic oxidation, and a complex ion, and the complex which consists of the aforementioned organic disulfide compound and a copper ion.

[0006]

[Embodiments of the Invention] The sulfur atom of an organic disulfide compound configures as a ligand a complex with the complex ion of the organic disulfide compound used by this invention, and the complex with a copper ion in a complex ion and a copper ion. Thus, since an organic disulfide compound (monomer) is fixed by the electrode as a complex with a complex ion and a copper ion, it is suppressed that an organic disulfide compound (monomer) dissipates from an electrode. Consequently, if the electrode containing such a complex is used for a positive electrode and a cell is constituted, even if it repeats charge and discharge, electric capacity cannot fall; namely, a charge-and-discharge cycle can obtain a good cell. Moreover, the flexible electrode excellent in film organization potency can be obtained by compounding and using two kinds of such complexes. In addition, although an organic disulfide compound exists where a complex with a complex ion and a complex with a copper ion are mixed in an electric discharge state When it polymer-izes by charge, the organic disulfide compound configured in the complex ion and the organic disulfide configured in the copper ion form polymer. The dinuclear complex which uses one or more copper ions and one or more complex ions as a nucleus, and makes a ligand an organic disulfide compound or a poly organic disulfide compound may be formed.

[0007] As an organic disulfide compound which forms such a complex, the compound expressed with a general formula  $(R(S)y)_n$  can be

used. For R, an aliphatic machine or an aromatic machine, and S are [ one or more integers and n of sulfur and y ] two or more integers. The dithio glycol expressed with HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, 2 expressed with C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S(SH)<sub>2</sub>, 5-dimercapto - 1, 3, 4-thiadiazole, s-triazine-2,4,6-trithiol expressed with C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, 7-methyl expressed with C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub> - 2, 6, 8-trimercapto pudding or 4 expressed with C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, the 5-diamino -2, a 6-dimercapto pyrimidine, etc. are used. All can use commercial elegance as it is. Moreover, the polymerization object containing the dimer of the organic disulfide compound which carried out the polymerization of these organic disulfide compounds using oxidizers, such as iodine, potassium ferricyanide, or a hydrogen peroxide, and a trimer can also be used. A polymerization can also be carried out by the electrolytic oxidation method without carrying out the chemistry polymerization of the organic disulfide compound using an oxidizer and also using an oxidizer.

[0008] All can be used if it is monovalent silver salt, such as silver-nitrate, N, and N-silver diethyldithiocarbamate (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (2NCSSAg), trifluoromethane sulfonic-acid silver (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag), and 4 fluoride boric-acid silver (AgBF<sub>4</sub>), as silver salt which forms a complex.

Moreover, as a copper salt which forms a complex, divalent copper salts, such as cupric-chloride, N, and N-dimethyl dithio carbamine copper (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (2NCSS) (2Cu), the univalent copper salt returned by SO<sub>2</sub> can use a cupric chloride etc. further. In order to form a complex from an organic disulfide compound, silver salt, and a copper salt, there is the method of mixing the ethanol solution of a cupric chloride returned by the ethanol solution of an organic disulfide compound, the ethanol solution of a silver nitrate, and SO<sub>2</sub> besides the method as shown in the example mentioned later etc. If the complex formed by the organic disulfide compound, silver salt, and the copper salt is illustrated. An organic disulfide compound 2 and 5-dimercapto - the case of 1, 3, and 4-thiadiazole -- the case of CuAg(C<sub>2</sub>HN<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 4 and a dithio glycol -- the case of CuAg(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) 4 and s-triazine-2,4,6-trithiol -- Cu<sub>3</sub>Ag<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>) -- 4, 4, and 7-methyl-2 and 6 -- In the case of 8-trimercapto pudding, in the case of CuAg(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>) 4, further 4, the 5-diamino -2, and a 6-dimercapto pyrimidine, there is CuAg (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) 4 etc.

These  
are  
complexes  
p. 18  
instant  
spec

[0009] Pressing of the powder of these complexes can be carried out as it is, and it can be used as an electrode. Moreover, you may mix the electric conduction material in conductive polymer powder, such as the poly aniline, acetylene black, or the end of metal silver dust to the powder of these complexes. Especially the poly aniline not only acts as electric conduction material, but it acts also as a ligand of a complex ion and a copper ion, and the high order metal macromolecule complex which an organic disulfide compound molecule, the poly aniline molecule and a complex ion, and a copper ion interact in three dimensions, and suits in order for an organic disulfide compound to act as a dopant of the poly aniline and to form complex is formed further. Since this metal macromolecule complex holds an organic disulfide compound in an electrode more firmly, it can obtain a cell with a more good charge-and-discharge cycle. Although arbitrary things can be used for the silver in such a metal macromolecule complex, and a copper atomic ratio, more desirable atomic ratios are Ag/Cu=0.05 / 1 - 0.95/1. The flexible electrode which was excellent in especially film organization potency in it being this range can be obtained. The poly aniline molecule has [ the blending ratio of coal of a complex with the complex ion of an organic disulfide compound and a complex with a copper ion, and the poly aniline ] 0.1 to 10 desirable molecule to organic disulfide compound 1 molecule.

[0010] What is obtained as a poly aniline by carrying out the polymerization of an aniline or its derivative by the chemistry polymerization method or the electrolytic polymerization method is used. Since especially the reducing poly aniline of a \*\* dope state catches an organic disulfide monomer effectively, it is desirable. The degree (RDI) of reduction of the poly aniline is shown by the electronic absorption spectrum of the solution which carried out the minute amount dissolution of the poly aniline at the N-methyl-2-pyrrolidone. That is, it is expressed with the ratio (RDI=I<sub>640</sub> / I<sub>340</sub>) of the intensity (I<sub>340</sub>) of the absorption peak resulting from the Para substitution benzene structure of appearing in neighboring 340nm short wavelength side, and the intensity (I<sub>640</sub>) of the absorption peak resulting from the quinone diimine structure of appearing in neighboring 640nm wavelength [ long ] side. 0.5 or less poly aniline is suitably used for RDI. Moreover, the grade of the \*\* dope of the poly aniline is expressed by conductivity, and the poly aniline of 10 to 5 or less S/cm is suitably used for conductivity.

[0011] In order to manufacture the electrode by this invention, first, an organic disulfide compound is dissolved in an N-R-2-pyrrolidone (R is the alkyl group of hydrogen or CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> grade), and Solution A is prepared. And the poly aniline powder is mixed in this solution A, and Solution B is obtained. Moreover, silver salt and a copper salt are dissolved in an N-R-2-pyrrolidone, and Solution C is prepared. The solution B previously prepared as this solution C is mixed, and Mixture D is created. Furthermore, after applying this obtained mixture D on a conductive substrate, it heats in inert gas atmosphere or a vacuum. Thus, the electrode by this invention can be obtained. If an N-R-2-pyrrolidone is used as a solvent, it is possible to mix uniformly an organic disulfide compound, a complex ion, a copper ion, and the poly aniline on molecule level. Therefore, in the manufacturing method of this invention, it has the advantage which can obtain easily the electrode which has the shape of a thin film of uniform composition, and the configuration of a large area. As an N-R-2-pyrrolidone, what reduced moisture for the commercial reagent to 20 ppm or less with remaining as it is or the zeolite adsorbent can be used.

[0012] Moreover, you may make the electrode by this invention contain organic macromolecule binders, such as a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl pyridine, in addition to a complex with the complex ion of an organic disulfide compound, a complex with a copper ion, and the poly aniline. Furthermore, it is desirable to also make an electrode contain a gel electrolyte. this gel electrolyte -- the aprotic solvent of propylene carbonate or ethylene carbonate -- LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>LiAsF<sub>6</sub>, and LiClO<sub>4</sub> and LiCF<sub>3</sub> -- SO<sub>3</sub> and LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> etc. -- the organic electrolytic solution which dissolved lithium salt is gelled with high molecular compounds, such as a polyacrylonitrile, a polyethylene oxide, a polyvinylidene fluoride, and a polyacrylic acid

[0013]

[Example]

<<example 1>> 0.76g (six millimole) of iodine was dissolved in 50ml ethanol, Solution A was prepared, 0.55g (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) (three millimole) of 0.48g [ of silver nitrates ] (three millimole) and cupric-chloride 2 monohydrates was dissolved in 25ml ethanol, and Solution B was prepared. And these solutions A and B were mixed and the mixed solution C was prepared. Furthermore, 2, 5-dimercapto - When the solution C which dissolved 1, 3, and 4-thiadiazole (it abbreviates to DMcT hereafter.) 1.8g (12 millimole) in 50ml ethanol, prepared Solution D, and was previously prepared as this was mixed, the complex of a red lamp color generated as a solid. After carrying out centrifugal separation of the liquid containing this solid and taking out a solid, abundance washing of this solid was carried out by heat alcohol. Finally, after washing a solid by ethyl ether, the vacuum drying was carried out and CuAg (C<sub>2</sub>HN<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (DMcT-CuAg is called hereafter.) whose DMcT is the configured complex dyad [ every ], respectively was obtained to one complex ion and one copper ion. Next, 2.3g was dissolved for LiBF<sub>4</sub> in the mixed solvent which mixed propylene carbonate 10.5g and ethylene carbonate 7.9g, and the organic electrolytic solution was created. Furthermore, after having added 3g of polyacrylonitrile powder to this organic electrolytic solution, having heated at 100 degrees C, dissolving the polyacrylonitrile and gelling, it diluted with acetonitrile 20g and the gel electrolytic

solution was created. 1g of powder and 0.05g of acetylene black powder of 1g of this gel electrolytic solution and DMcT-CuAg were mixed, and the mixed slurry was obtained. The porosity carbon sheet with a thickness of 50 micrometers it is thin from a fluororesin and acetylene black was cut in size of 5x10cm, and after applying to this porosity carbon sheet the slurry created previously, it heated at 60 degrees C among the vacuum. In this way, the thickness of the produced electrode A was 78 micrometers including the carbon sheet.

[0014] Example of <<comparison 1>> 1g of gel electrolytic solutions, 1g of DMcT powder, and 0.05g of acetylene black powder created in the example 1 were mixed, and the mixed slurry was obtained. And the porosity carbon sheet was made to apply and dry this mixed slurry like an example 1. Thus, the thickness of produced electrode A' was 82 micrometers including the carbon sheet.

[0015] <<example 2>> s-triazine-2,4,6-trithiol (it abbreviates to TTA hereafter.) was used instead of DMcT used in the example 1, and complex Cu3Ag3(C3N3S3) 4 (TTA-CuAg is called hereafter.) which TTA configured in the complex ion and the copper ion was obtained. Next, 1g [ of powder of 1g of gel electrolytic solutions and TTA-CuAg ] and acetylene black 0.05g created in the example 1 was mixed, and the mixed slurry was obtained. The porosity carbon sheet was made to apply and dry this mixed slurry like an example 1. Thus, the thickness of the produced electrode B was 85 micrometers including the carbon sheet.

[0016] Example of <<comparison 2>> 1g of gel electrolytic solutions, 1g of TTA powder, and 0.05g of acetylene black powder created in the example 1 were mixed, and the mixed slurry was obtained. And the porosity carbon sheet was made to apply and dry this mixed slurry like an example 1. Thus, the thickness of produced electrode B' was 88 micrometers including the carbon sheet.

[0017] <<example 3>> -- after carrying out the \*\* dope of the poly aniline ( ; by NITTO DENKO CORP. -- it omits a tradename anilide and Following PAN) in an alkali solution, it returned by the hydrazine and PAN of \*\* dope reduced condition was obtained Conductivity was [ 10-8 S/cm and the RDI value of PAN of this \*\* dope reduced condition ] 0.26. DMcT1.5g was dissolved in 10g (it abbreviates to NMP hereafter.) of N-methyl-2-pyrrolidones, and Solution A was produced. 1.0g of PAN powder of the \*\* dope reduced condition previously created in this solution A was added, and the \*\*\*\*\* DMcT-PAN-NMP solution of a bluish green color was obtained. Next, bivalent 0.35g of anhydrous copper chlorides and 0.40g of silver nitrates were dissolved in NMP5g. In addition to the DMcT-PAN-NMP solution which created this solution previously, \*\*\*\*\* ink was obtained. The titanium foil charge collector with a thickness of 30 micrometers was disconnected in size of 5x8cm, the ink previously created on this titanium foil charge collector was applied, and it dried at 80 degrees C among the vacuum for 2 hours. Thus, the thickness of the produced electrode C was 55 micrometers including the titanium foil.

[0018] Example of <<comparison 3>> The DMcT-PAN-NMP solution created in the example 3 was applied on the titanium foil like the example 3, and was dried. Thus, the thickness of produced electrode C' was 50 micrometers including the titanium foil.

[0019] <<example 4>> PAN of \*\* dope reduced condition was created like the example 3. Conductivity was [ 10-8 S/cm and the RDI value of this PAN ] 0.28. After dissolving TTA1.8g in NMP10g, 1.0g of PAN powder of the \*\* dope reduced condition created previously was added, and the \*\*\*\*\* TTA-PAN-NMP solution of a bluish green color was obtained. Next, 1.2g (CF3SO3Ag) of silver-nitrate trifluoromethane sulfonic-acid silver was dissolved in NMP5g. In addition to the TTA-PAN-NMP solution which created this solution previously, \*\*\*\*\* ink was obtained. This ink was applied on the titanium foil like the example 3, and was dried. Thus, the thickness of the produced electrode D was 60 micrometers including the titanium foil.

[0020] Example of <<comparison 4>> The TTA-PAN-NMP solution created in the example 4 was applied on the titanium foil like the example 3, and was dried. Thus, the thickness of produced electrode D' was 58 micrometers including the titanium foil.

[0021] Subsequently, the electrode performance evaluation of each electrode was performed. Cell A-D' of 2x2cm angle was constituted using a metal lithium with a thickness of 0.3mm as a negative electrode using electrode A-D' obtained in examples 1-4 and the examples 1-4 of comparison as a positive electrode. The gel electrolyte with a thickness of 0.6mm was used as a separator layer. A gel electrolyte gels and obtains 20.7g of mixed solutions of the propylene carbonate which mixed LiBF4 by the volume ratio 1:1 dissolved 1M, and ethylene carbonate by polyacrylonitrile 3.0g. In 20 degrees C, the charge and discharge of these cell A-D' were repeatedly carried out with 0.2mA fixed current in 4.65-2.0V. The service capacity in each charge-and-discharge cycle was measured, and the grade of reduction of the service capacity accompanying advance of a charge-and-discharge cycle estimated the charge-and-discharge cycle property. The result is shown in Table 1.

[0022]

[Table 1]

電池	放電容量(Q、単位: mA h)			
	充放電サイクル数			
	1	5	50	100
A	1.4	1.6	1.6	1.5
A'	1.4	1.2	0.4	0.2
B	2.0	2.3	2.3	2.2
B'	2.0	1.6	0.8	0.4
C	1.6	2.2	2.1	2.2
C'	1.6	1.2	0.6	0.2
D	2.5	2.7	2.8	2.6
D'	2.2	1.4	0.6	0.3

[0023] As mentioned above, compared with the cell using the electrode of the example of comparison which corresponds by the cell using the electrode of the example according to this invention, respectively, the fall of the service capacity accompanying advance of a charge-and-discharge cycle is small.

[0024] Drawing 1 shows the discharge voltage to the service capacity of the 5th cycle eye of charge and discharge of the cell A obtained in

the example 1 and the example 1 of comparison, and cell A'. A horizontal axis is service capacity (unit : mAh), and a vertical axis is a cell voltage (unit : V). Although comparatively flat discharge voltage is shown even if service capacity increases the cell A constituted from drawing 1 using the electrode by this invention, as for cell A' constituted as an example of comparison, discharge voltage is descending rapidly with the increase in service capacity. the same -- drawing 2 - four -- respectively -- an example -- two - four -- comparison -- an example -- two - four -- obtaining -- having had -- a cell -- B -- B -- ' -- C -- C -- ' -- D -- D -- ' -- charge and discharge -- the -- five -- a cycle -- an eye -- discharge voltage -- being shown . Any drawing shows the good result that the cell using the electrode by this invention gives voltage comparatively flat between 3.5-2.5V.

[0025]

[Effect of the Invention] Since the electrode by this invention can mitigate dissipation out of the positive electrode of a positive active material in charge and discharge, if this electrode is used for a positive electrode, it can obtain a high-energy density rechargeable battery with few falls of the service capacity in charge and discharge, and can obtain still flatter discharge voltage. Furthermore, this invention can be used for the counter electrode and electrochemistry analog memory of biochemistry sensors, such as an electrochromic element and a glucose sensor, only as an electrode of a cell. Therefore, an electrochemistry analog memory with quick an electrochromic element and the early biochemistry sensor of a speed of response with a quick coloring / fading speed, and writing and read-out speed can be constituted.

---

[Translation done.]